

Examen du cours PA102 - Avril 2015

Aucun document n'est autorisé

Durée 2h30

Comportement thermique des métaux cristallins

Ce sujet aborde quelques aspects du comportement thermique des métaux cristallins. On rappelle l'approximation usuelle de Stirling : $\ln N! \approx N \ln N - N$ lorsque $N \gg 1$. Par capacité calorifique on entend capacité thermique *molaire* à volume constant. Seule la calculatrice est **autorisée**. Les deux exercices sont totalement indépendants, on veillera à respecter la numérotation.

A - Capacité calorifique d'un gaz d'électrons libres

On considère que les électrons de conduction d'un métal cristallin constituent un gaz parfait d'électrons libres, indépendants des ions constituant le réseau cristallin. Le mouvement d'agitation thermique de ces électrons libres apporte une contribution C^e à la capacité calorifique des métaux. Par ailleurs les ions qui constituent le réseau cristallin sont susceptibles d'osciller au voisinage de leur position d'équilibre. Ce mouvement d'agitation thermique étant découplé de celui des électrons de conduction, le réseau cristallin apporte une contribution propre C^n à la capacité calorifique des métaux.

On donne le résultat suivant :

$$\int_0^\infty \frac{\phi(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} = \int_0^\mu \phi(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \phi'(\mu) + \dots \quad (1)$$

avec $\beta = (k_B T)^{-1}$. On note $\mu = \mu(T)$ le potentiel chimique des électrons de conduction à la température absolue T , et $\varepsilon_f = \mu(0)$ l'énergie de Fermi de ces électrons.

1. Généralités.

- En le justifiant par un argument, indiquer à quelle famille de particules appartiennent les électrons.
- Rappeler l'expression de n_i^{eq} , la population moyenne d'équilibre thermodynamique d'un niveau d'énergie électronique discret ε_i . On exprimera n_i^{eq} en fonction de μ , ε_i , g_i et β .
- Représenter graphiquement n_i^{eq}/g_i en fonction de ε_i pour $T = 0$ K.

Les niveaux d'énergie électroniques ε_i étant très peu distants, on peut assimiler la distribution de ces énergies ε_i à une suite continue de valeurs ε , à condition de remplacer toute somme discrète d'une grandeur X par une intégrale, en utilisant la règle suivante :

$$\sum_i g_i X_i \rightarrow \int_0^\infty g(\varepsilon) X(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

où $g(\varepsilon) = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$ représente la densité d'états d'énergie des électrons.

- Justifier l'expression de $g(\varepsilon)$.

- (e) En exploitant la conservation du nombre N de fermions à $T = 0$ K, déterminer l'expression de ε_f en fonction de V , h , N et m .
- (f) De même, en exploitant la conservation du nombre N de fermions à une température $T \neq 0$ K, montrer que

$$\mu \simeq \varepsilon_f \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right]$$

où T_f est la température de Fermi, définie par $\varepsilon_f = k_B T_f$. On rappelle que la température de Fermi des métaux ordinaires est de l'ordre de 10^4 à 10^5 K.

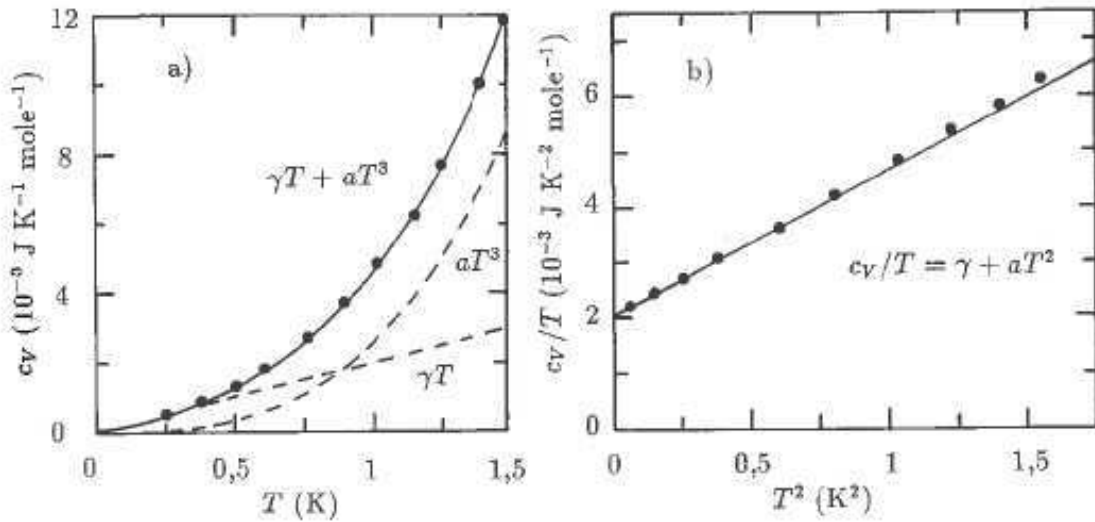
2. Énergie interne et capacité calorifique du gaz d'électrons libres.

- (a) Exprimer l'énergie interne U du gaz d'électrons libres, sous la forme d'une intégrale sur l'énergie ε .
- (b) En utilisant la relation (1) et les résultats précédents montrer que

$$U = \lambda N \varepsilon_f \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + o(T^2) \right]$$

où l'on déterminera la valeur de $\lambda \in \mathbb{Q}$.

- (c) En déduire l'expression de la capacité calorifique électronique C^e des électrons de conduction des métaux, en fonction de la température T .
- (d) La capacité calorifique C^n du réseau cristallin des métaux est due aux phonons, on peut la calculer en utilisant le modèle de Debye. Elle est de la forme $C^n = aT^3$, avec a une constante positive. Des mesures expérimentales pour le potassium, ont donné les résultats suivants



Déterminer, à partir de ces courbes, la valeur de l'énergie de Fermi du potassium exprimée en électron-Volt. On rappelle que $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $R = k_B \mathcal{N}_a = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $q = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

B -Transition ordre/désordre dans un alliage métallique binaire

Cet exercice aborde quelques aspects thermodynamiques d'un phénomène décrit en 1934 par BRAGG et WILLIAMS et observé en particulier sur le laiton, alliage métallique de cuivre et de zinc.

À température ambiante, les atomes de cuivre et de zinc sont distribués au hasard sur les nœuds du réseau cristallin qui constitue le laiton. En revanche, lorsque l'on refroidit un échantillon de laiton, on observe qu'en-dessous d'une température critique T_c , les atomes de cuivre et de zinc se réorganisent progressivement, à volume constant, sur deux réseaux qui s'interpénètrent. Le cristal est alors **ordonné**.

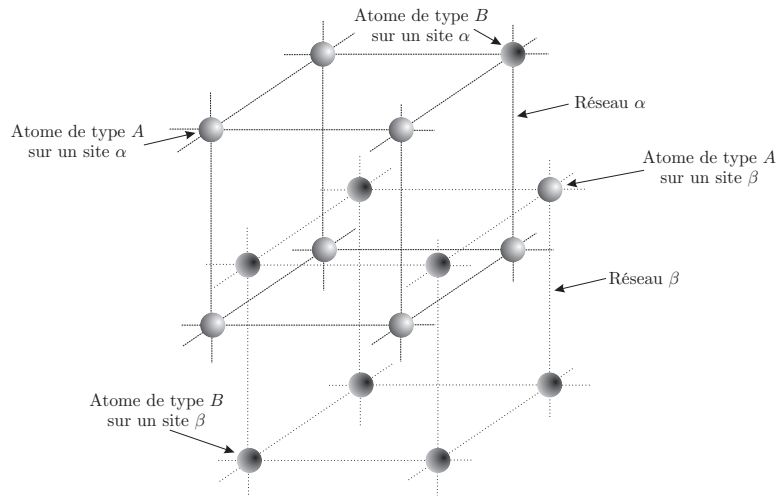


Figure 1: Réseaux imbriqués

Pour rendre compte de ce phénomène, on traite le problème simplifié d'un alliage binaire constitué de 50 % d'atomes de type A et de 50 % d'atomes de type B, et doté des propriétés décrites ci-après.

- Le réseau cristallin comporte un nombre pair N extrêmement élevé de sites, répartis en deux types notés respectivement sites α et sites β . Les N^α sites α sont les sommets d'un réseau cubique simple. A très basse température, ils sont occupés par les $N/2$ atomes de type A. Les N^β sites de type β , situés aux centres des cubes définis par les sites de type α , forment eux aussi un réseau cubique simple. A très basse température, ces sites sont occupés par les $N/2$ atomes de type B.
- On néglige tout effet de bord dans le cristal (N est très grand, de l'ordre de 10^{24}).
- On ne tient compte, dans l'énergie totale du cristal, ni de la contribution liée au mouvement d'oscillation des atomes, ni des interactions entre ces atomes.

1. Propriétés statistiques.

On note p_α la probabilité qu'un site α soit occupé par un atome de type A et p_β la probabilité qu'un site β soit occupé par un atome de type B.

- (a) Que valent p_α et p_β à très basse température (comparée à T_c), quand le cristal est parfaitement ordonné ? Même question à température élevée (comparée à T_c), lorsque le cristal est parfaitement désordonné.
- (b) On définit $\sigma = 2p_\alpha - 1$. Expliquer pourquoi σ est appelé **paramètre d'ordre** du cristal. On pourra pour cela décrire qualitativement l'évolution de σ avec T .
- (c) Exprimer en fonction du paramètre d'ordre σ et du nombre total d'atomes N :
 - le nombre N_A^α d'atomes A positionnés sur un site α ;
 - le nombre N_B^β d'atomes B positionnés sur un site β ;
 - le nombre N_A^β d'atomes A positionnés sur un site β ;
 - le nombre N_B^α d'atomes B positionnés sur un site α ;
- (d) En supposant que les atomes de même nature sont **indiscernables**, exprimer, en fonction de σ et de N , le nombre W_A^α de façons distinctes de placer N_A^α atomes A parmi les $N^\alpha = N/2$ sites α .

- (e) De même exprimer le nombre W_B^β de façons distinctes de placer N_B^β atomes B parmi les $N^\beta = N/2$ sites β .
- (f) Dédire des résultats précédents le nombre W de façons distinctes de placer les N atomes sur les différents sites du cristal.

2. Propriétés thermodynamiques.

On admet que l'énergie interne U du cristal est donnée par $U = Nu_0 - N\sigma^2 u_1$, avec u_0 et u_1 des constantes. On précise que $u_1 > 0$.

- (a) Montrer que l'expression de l'entropie S du cristal, à l'équilibre thermodynamique de température T , est donnée par :

$$S = -Nk_B \left[\frac{1+\sigma}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{2} \right) + \frac{1-\sigma}{2} \ln \left(\frac{1-\sigma}{2} \right) \right] \quad (3)$$

- (b) En déduire l'expression de l'énergie libre F du cristal, en fonction de N , T , u_0 , u_1 et σ .
- (c) On peut montrer qu'à N et T constants, l'énergie libre $F(\sigma)$ est un potentiel thermodynamique du cristal, c'est-à-dire qu'à l'équilibre thermodynamique, $F(\sigma)$ est minimale.
- i. Montrer que cette propriété impose que le paramètre d'ordre σ vérifie une relation d'auto-cohérence de la forme :

$$\frac{T_c}{T} \sigma = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \quad (4)$$

avec T_c la température critique de transition ordre-désordre de l'alliage, dont on donnera l'expression en fonction des données du problème.

- ii. On a représenté sur la figure ci-dessous l'évolution de $\frac{1}{2} \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma}$ en fonction de σ . Par une étude graphique qui sera reportée sur la copie, déterminer le comportement du cristal (c'est-à-dire déterminer σ) quand $T > T_c$ et quand $T < T_c$. Dans chaque cas discuter la stabilité de l'équilibre thermodynamique et en déduire quelle valeur de σ doit être retenue.

